

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **10-101793**

(43)Date of publication of application : **21.04.1998**

(51)Int.Cl.

C08G 73/00  
C08J 5/00  
H01B 1/12  
// H01M 4/02  
H01M 4/60

(21)Application number : **09-077359**

(71)Applicant : **KOREA RES INST CHEM TECHNOL**

(22)Date of filing : **28.03.1997**

(72)Inventor : **RI ZUIHO  
RI SHOCHIN  
O KENKO**

(30)Priority

Priority number : **96 9608805** Priority date : **28.03.1996** Priority country : **KR**

## (54) MELT-PROCESSIBLE CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a process for producing a melt-processible polyaniline composite excellent in electric conductivity by neutralizing an excess org. acid with an org. base.

**SOLUTION:** An emeraldine base obtd. by dedoping polyaniline or a polyaniline deriv. salt produced by oxidative polymn. is reacted with a protonic acid and then with an org. base and is thermally treated. Pref. examples of the protonic acid are toluenesulfonic and dodecylbenzenesulfonic acids. The org. base is an org. amine such as an alkylamine, and a tert. amine having 2-12C alkyl groups can be used. The obtd. polyaniline composite has a range of surface acidity (pH) of 4-7 and an electric conductivity of 10-10-101S/cm.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] **28.03.1997**

[Date of sending the examiner's decision of rejection] **21.07.1999**

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

K3  
特開平10-101793

(43)公開日 平成10年(1998)4月21日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 8 G 73/00  
C 0 8 J 5/00  
H 0 1 B 1/12  
// H 0 1 M 4/02  
4/60

識別記号  
CFJ

F I  
C 0 8 G 73/00  
C 0 8 J 5/00  
H 0 1 B 1/12  
H 0 1 M 4/02  
4/60

CFJ  
G  
B

審査請求 有 請求項の数11 OL (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平9-77359  
(22)出願日 平成9年(1997)3月28日  
(31)優先権主張番号 1996-8805  
(32)優先日 1996年3月28日  
(33)優先権主張国 韓国(KR)

(71)出願人 591066339  
財団法人韓国化学研究所  
大韓民国大田広城市儒城区長洞100番地  
(72)発明者 李 瑞鳳  
大韓民国大田広城市儒城区道龍洞391番地  
タウンハウス8-202号  
(72)発明者 李 昌珍  
大韓民国大田広城市儒城区田民洞464番地  
1号 エキスピアパート501-1103号  
(72)発明者 王 献紅  
中華人民共和国130022長春市斯大林大街  
109番地  
(74)代理人 弁理士 青山 葵 (外1名)

(54)【発明の名称】 溶融加工の可能な導電性高分子複合体及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 溶融加工が可能であり、又電気伝導度が優秀である高分子複合体、及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 酸化重合法にて生成されるポリアニリン又はポリアニリン誘導体塩をデドーピングし得られたエメラルジン塩基とプロトン酸、次いで有機塩基と反応させてから熱処理し得られる溶融加工の可能で、電導度の優秀なポリアニリン複合体及びその製造方法、ならびにエメラルジン塩基の製造の際に、乾燥していない状態でポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、オクチルフタレート、ポリビニルアルコール、トリオクチルアミンの中の1種又は2種以上と一緒に溶液中で又は機械的に混合してから、減圧乾燥して得られるポリアニリン複合体の製造方法。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化重合法にて生成されるポリアニリン又はポリアニリン誘導体塩をドーピングして得られたエメラルジン塩基をプロトン酸、次いで有機塩基と反応させた後、熱処理することを特徴とする溶融加工が可能で導電性の優秀なポリアニリン複合体の製造方法。

【請求項2】 上記のプロトン酸がトルエンスルホン酸又はデシルベンゼンスルホン酸であることを特徴とする請求項1に記載のポリアニリン複合体の製造方法。

【請求項3】 上記の有機塩基がトリオクチルアミンであることを特徴とする請求項1に記載のポリアニリン複合体の製造方法。

【請求項4】 上記の有機塩基を使い中和させるポリアニリン複合体の表面での酸度がpH 4~7であることを特徴とする請求項1に記載のポリアニリン複合体の製造方法。

【請求項5】 第1項において、上記のエメラルジン塩基を製造する時に乾燥していない状態でポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ジオクチルフタレート、ポリビニルアルコール、トリオクチルアミンの中の1種又は2種以上の分散剤と一緒に溶液中で混合し、乾燥して膨張された状態を維持することを特徴とするポリアニリン複合体の製造方法。

【請求項6】 第1項において、上記のエメラルジン塩基を製造する時に乾燥していない状態でポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ジオクチルフタレート、トリオクチルアミンの中の1種又は2種以上の分散剤と一緒に機械的に混合し、乾燥して膨張された状態を維持することを特徴とするポリアニリン複合体の製造方法。

【請求項7】 請求項1のエメラルジン塩基とプロトン酸及び有機塩基を反応させる時に溶液中で攪拌、混合し、減圧乾燥して得られるポリアニリン複合体。

【請求項8】 請求項1のエメラルジン塩基とプロトン酸及び有機塩基を反応させる時に機械的に混合し、減圧乾燥して得られるポリアニリン複合体。

【請求項9】 上記のプロトン酸がトルエンスルホン酸又はデシルベンゼンスルホン酸であることを特徴とする請求項7項又は8項に記載のポリアニリン複合体。

【請求項10】 上記の有機塩基がトリオクチルアミンであることを特徴とする請求項7項又は8項に記載のポリアニリン複合体。

【請求項11】 第1項で得られたポリアニリン複合体に低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル又はエチレンビニルアセテートからなる群から選ばれた1種又は2種以上の熱可塑性樹脂とテトラキス[メチレン(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメート)]メタンのような

酸化防止剤を添加し、混合して溶融加工し得られる導電性高分子複合体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は溶融加工の可能な導電性高分子複合体及びその製造方法に関するものである。もっと具体的には、本発明はポリアニリン又はその誘導体から製造される溶融加工の可能な導電性高分子複合体及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

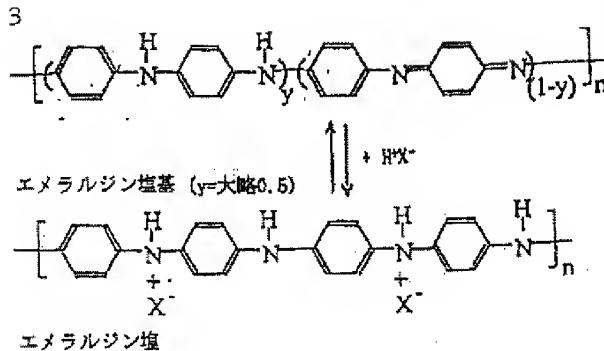
【従来の技術】現在よく研究されている導電性高分子物質としてはポリアニリン、ポリビロール、ポリチオフェン等が知られている。これらの物質は重合しやすくかなり優秀な電気伝導性と酸化安定性を持っているため継続的な研究の対象となっている物質である。かかる導電性高分子物質の中でポリアニリンはその単量体であるアニリンの値段が安いため価格の競争力で相対的に有利である長所があり、さらにその熱安定性がかなり優秀なので一番多い研究が行われている。

【0003】ポリアニリンの応用分野としては二次電池の電極物質、電磁波遮断用の素材、柔軟性を持つ電極、帯電防止用の素材、腐蝕防止用のコーティング剤、電気変色の素材等のその応用の範囲がとても広い。ポリアニリン又はポリアニリン誘導体はアニリン又はアニリン誘導体から酸化重合法にて容易に製造できる。ポリアニリンはその酸化の状態によってロイコエメラルジン(またはロイコエマラジン)(leucoemeraldine)、エメラルジン(またはエマラジン)(emeraldine)及びパニグラン(panigraniline)等の構造を持っている。この中でエメラルジン構造を持つポリアニリンがドーピングの時に一番高い電気伝導度を持ち、空気の中で安定なので一番有用である。

【0004】かかるエメラルジン塩基の構造を持つポリアニリンは電気伝導度が $10^{-10}$  S/cm程度でとても低いが、HCl、HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HClO<sub>4</sub>、HBr、H<sub>4</sub>、HPE<sub>6</sub>、磷酸、有機スルホン酸、ピクリン酸及びポリマー酸等のプロトン酸でドーピングをすることによりその電気伝導度を $10^3$  S/cmまで高めることができる。エメラルジン塩基をプロトン酸でドーピングして得られるエメラルジン塩基の構造と電気伝導度の増加に対してはすでに沢山研究されている(米国特許第3,963,498号、同第4,025,463号及び同第4,983,322号)。

【0005】下にエメラルジン塩基とドーピングされたエメラルジン塩の構造を持つポリアニリンの構造式を示した。

## 【化1】



【0006】溶融加工性を向上させるため色々な方法が開発されたが、その中の1つの方法としてポリアニリンの後重合工程 (post polymerization process) にてポリアニリンに加工性を与えることである。この場合、とてもよく精製したポリアニリンと分散剤を使いポリアニリンを熱可塑性樹脂に適切に分散する方法である (Synt h. Met. 15 (1986) 183; Synth. Met. 18 (1987) 671)。しかし、この方法は分散の程度が低く、ポリ塩化ビニル (PVC) のような樹脂にはよく分散するが、他の樹脂との混合では分散の程度が低く望ましい電導度を持つ導電性高分子複合体の製造が難しい。

【0007】又、別の方法は中性であるエメラルジン塩基の熱安定性の高いということを利用し、まずエメラルジン塩基と熱可塑性の樹脂を溶融加工して導電性高分子複合体を製造し、これを必要とする形態、即ちシート又は繊維の形態に加工して適切なプロトン酸と接触させ電気伝導度を与えることである (ヨーロッパ特許公開第5 36,915 A2)。

【0008】この方法にてナイロン6、6/6、11、12、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリカプロラクタン等の樹脂とブレンディングできると発表されている。しかし、この方法は成形した後、プロトン酸の溶けている溶液と接触し導電性高分子複合体に電気伝導度を与えることによりこの高分子複合体内で酸の拡散される程度による電導度の差があり、製品の形成後、プロトン酸と溶液との接触により美観の損傷の問題がある。さらに、一番平凡に使われる高分子物質であるポリオレフィン系樹脂、即ち低密度ポリエチレン (LDPE)、高密度ポリエチレン (HDPE) 又はポリプロピレン (PP) 等とのブレンディングに適合ではないという問題点がある。

【0009】又、もう1つの方法が最近発表されたが、この方法はポリアニリンのドーピングの時使うプロトン酸の相手陰イオンの分子の大きさが大きいことを利用し加工性を増加させる方法で、実際、プロトン酸としてドデシルベンゼンスルホン酸を使いドーピングしたポリアニリンは LDPE、PP、HDPE 及び PVC 等と溶融加工が可能と知られている (米国特許第5,232,631号、国際特許公開第92/22911号)。この方法

\*は現在まで知られている方法の中で一番優秀なポリアニリンと熱可塑性樹脂とのブレンドを提供している。

【0010】しかし、エメラルジン塩基をドーピングする時に必要な量よりずっと過量のドデシルベンゼンスルホン酸を使用すると、導電性が与えられた溶融加工の可能であるポリアニリン複合体の製造ができるが、このポリアニリン複合体は接触の時染みを残し、とても腐蝕性の強い粘液性の流体として得られる。かかる流動性を持つ流体は溶融加工にはあまり合わないのであり、さらに腐蝕性の強い過量のスルホン酸が最終の導電性高分子複合体にも存在するようになり、かかる導電性高分子を利用した導電性高分子複合体の最終応用分野が電子機器製品への使用という点から考えると腐蝕性の強い材料の使用はとても大きい問題を持っている。

【0011】かかる問題点を改善するため流体の形態を持つドデシルベンゼン酸でドーピングされたポリアニリン複合体を 40~220°C で熱処理することにより固化して使う方法が開発された (ヨーロッパ特許第545,279号)。このように固化されたポリアニリン複合体は粉末とか顆粒状粒子に製造できるので、一般的な溶融加工の工程での取扱がずっと容易なのである。

【0012】又、過量に存在する酸を中和せながら電導度を維持する方法として ZnO とか Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub> 等と一緒に使う方法が開発されている (ヨーロッパ特許公告第627,745 A1; 同第627,745 A1)。この場合、固体塩基を使うことにより塩基がポリマーに分散される程度の調節が難しいという問題があり、中和の時に発生する CO<sub>2</sub> が工程に問題となる。さらにポリアニリン複合体の電導度が 100 倍位減少することが観測されたが、このような電導度の減少は導電性高分子の効率をかなり低下する結果を招く。

### 【0013】

【発明が解決しようとする課題】ドーピングされたポリアニリンは電荷を帯びており高分子チェーン間の相互作用がとても大きいため加工性を減少させ、その実用性に多くの制限を持っている。実際に中性であるエメラルジン塩基は極性の有機溶媒に溶解し、200°C 以上の温度にでも安定であり、ある程度溶融加工の可能なものと知られているが、電導度の与えられたエメラルジン塩は有

機溶媒に溶解しないし、200°C以下の温度で熱分解され、溶融加工に適合しないのである。即ち、一般的なプラスチックを加工する方法である溶媒に溶解させ加工する方法と溶融加工のような方法の使用が不可能である。従って、これを解決することが導電性高分子物質の実用化に一番重要なことになっている。

【0014】特に圧縮、押出及び射出成形のような加工法を利用し大量の生産に適合するということが高分子物質の持つ最大の長所であることを考えると加工性、特に溶融加工性の向上はポリアニリンの実用化において一番重要な解決課題である。

【0015】本発明の目的は常温で固体として存在し工程上での取扱いが容易であり、表面での酸度(pH)の範囲が4~7であり、 $10^{-10} \sim 10^1 \text{ S/cm}$ (特に、 $10^{-1} \sim 10^1 \text{ S/cm}$ )の電気伝導度を持つポリアニリン複合体の製造方法を提供することである。本発明の他の目的は一般的な熱可塑性樹脂と容易に溶融加工法にて高分子複合体の製造ができ、この高分子複合体の内でよく分散され高い電導度を持つ導電性ポリアニリン複合体の製造方法を提供することである。本発明のもう1つの目的はポリアニリン複合体と一般的な熱可塑性樹脂との溶融加工法にて製造され高い電気伝導度を持つ導電性高分子複合体の製造方法を提供することである。

#### 【0016】

【課題を解決するための手段】上記の問題点を解決するため本発明者等が銳意研究した結果、過量の有機酸を有機塩基(特に、アルキルアミンなどの有機アミン)を使い中和させると電導度の減少がほとんどないことを発見し、ポリアニリン複合体を製造する時に溶媒に膨潤しているエメラルジン塩基は追って溶融加工の時に分散の程度が優秀である事実も発見し、ポリアニリン複合体の製造の時に膨潤している状態にエメラルジン塩基を維持する方法を創案し、溶融加工が可能であり、pHが4~7の範囲を持つ電導度の優秀なポリアニリン複合体、これを利用した導電性高分子複合体及びこれらの製造方法に関する発明を完成することになった。

【0017】本発明は、酸化重合法にて生成されるポリアニリン又はポリアニリン誘導体塩をデドーピングして得られたエメラルジン塩基をプロトン酸、次いで有機塩基と反応させた後、熱処理することを特徴とする溶融加工が可能で導電性の優秀なポリアニリン複合体の製造方法を提供する。本発明において使用するプロトン酸は、たとえば、水素酸であってよい。

【0018】本発明のポリアニリン複合体は次の2つの方法にて製造できる。

#### 方法1

##### 1) ポリアニリン塩の製造

0.05M~1Mのアニリンが含まれた水溶液1リットルを作り、水素酸などのプロトン酸、一般的にはHClを0.3M~1M、そして酸化剤として過硫酸アンモニ

ウム0.5M~1.5Mを上記のアニリン水溶液に-10~0°Cの温度で1~2時間にかけて徐々に添加してから-10~80°Cで30分~24時間充分に振蕩させてから、生成されたポリアニリンを沪過しプロトン酸にてドーピングされたポリアニリンを合成した。このように合成されたポリアニリンを蒸留水とメタノールで洗浄し、過量の溶媒を減圧沪過で除去した。この洗浄及び沪過の際、ポリアニリンが乾燥しないよう注意しなければならない。ここで、ポリアニリンが完全に乾燥すると、追って同じ方法を使っても溶融加工での分散性が減るため注意すべきである。

#### 【0019】2) デドーピングにてエメラルジン塩基の製造

プロトン酸にてドーピングされたポリアニリン、即ちエメラルジン塩を水溶液で塩基を使い中和させデドーピングを行った。ここで、使われる塩基はNaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>OH、Et<sub>3</sub>N等水によく溶解される塩基は全部使用できるが、この中でNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>OH、Et<sub>3</sub>Nが一番効果的に使える。上記の段階1)で製造された、ドーピングされたポリアニリンを上記の塩基が1%~20%程度溶解されている水溶液に添加して、生成された混合物を30分~24時間程度反応させてからデドーピングされたポリアニリン、即ちエメラルジン塩基を減圧沪過した。沪過されたエメラルジン塩基を蒸留水とメタノールで洗浄した。ここにでも沪過されたエメラルジン塩基が完全に乾燥しないよう適切な注意をすべきである。

#### 【0020】3) 分散に適合するエメラルジン塩基の製造

30 少し温潤した状態のエメラルジン塩基を約2~10重量%のポリエチレングリコール(P E G : polyethylene glycol)、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(P E G - O Me : polyethyleneglycol monomethyl ether)、ポリビニルアルコール(P V A : polyvinyl alcohol)、ジオクチルフタレート(D O P)、有機アルキルアミンの中の1種又は2種以上の分散剤が溶解されている溶液と1時間~3時間程度よく混合した。溶媒としては炭素数が1個~5個であるアルコールとか水を使うことができるが、この中でエタノールが一番有用なのである。生成された混合物を真空乾燥し上記の分散剤がよく分散されたエメラルジン塩基を製造した。

#### 【0021】4) ドーピングにてポリアニリン複合体の製造

上で製造されたエメラルジン塩基をポリアニリンの中1塩素原子当量スルホン酸1.5当量の割合で上記のスルホン酸とよく混合した。この時混合する方法としてはエタノールに分散させ40~70°Cで4~24時間反応させ濃い緑色のドーピングされたポリアニリンを製造し、ここに過量の酸の中和のため、過量の酸の分に相当する量の有機アルキルアミンを添加して、1時間~2時

間攪はんした。上記の分散溶液を減圧下で溶媒を除去し、ポリアニリン複合体を製造した。

#### 【0022】5) ポリアニリン複合体の固化

上記の方法にて製造されたポリアニリン複合体は粘液性の高い流体として得られるが、この流体を約50~150°Cで硬化させると固体に変わって取扱が容易になり、電導度も増加した。この際ポリアニリン複合体の電導度は $10^{-1}$ ~ $10^1$  S/cmの範囲を持つ。

#### 【0023】方法2

方法2の段階1)と2)は上記の方法1の段階1)及び2)と同一を行った。

#### 3) 分散性の良いエメラルジン塩基の製造

乾燥されていない温潤した状態のエメラルジン塩基を約5重量%~20重量%程度のポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ジオクチルフタレート、有機アルキルアミンの中の1種又は2種以上とボールミール(ball mill)、ブランダーミキサー(Brabender mixer)又はバンバリミキサー(banbury mixer)を使い機械的に混合した。この場合、溶媒を使わなくてもいいという長所がある。製造された分散性の良いエメラルジン塩基を真空乾燥した。

#### 【0024】4) ドーピングにてポリアニリン複合体の製造

上記の段階3)で製造されたエメラルジン塩基に有機スルホン酸と過量の有機スルホン酸の中和に必要である有機アルキルアミンを添加し、直接ボールミール、ブランダーミキサー、又はバンバリミキサーを使い機械的に混合した。ドーピングされたポリアニリン複合体は粘液性の流体で得られた。

#### 【0025】5) ポリアニリン複合体の固化

上記の方法1)と同一を行った。ここで、使用できる有機スルホン酸としては炭素数が1~12個のアルキルスルホン酸；トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等を含むアルキルベンゼンスルホン酸があるが、この中でアルキルベンゼンスルホン酸が望ましく、特にトルエンスルホン酸とドデシルベンゼンスルホン酸が一番優秀な電気伝導度を持つポリアニリン複合体を生成するために一番望ましいものであった。又、有機アルキルアミンとしては炭素数が2~12個のアルキル基を持つ三級のアミンが使え、この中で熱安定性と値段の面でトリプチルアミン、トリオクチルアミン、トリイソブチルアミン、トリイソオクチルアミン、トリイソドデシルアミン等が一番有利であった。

【0026】方法1の長所は溶液中でドーピング反応が進行されるので、完全にドーピングされたポリアニリン複合体を製造するので、電導度が優秀であり、方法2の長所は、大量生産に実用的な機械的混合方法を使うため、若干の電導度の減少はあるが、大量の生産に適合するのである。上記の方法等を適用して製造したポリアニ

リン複合体は次の方法を使いエチレンビニルアセテート(EVA)樹脂、LDPE、HDPE、PP及びPVC等と皆溶融加工が可能であった。

【0027】望ましい比率のポリアニリン複合体とEVA樹脂又はLDPE、そして酸化防止剤として0.1wt%のテトラキス[メチレン(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメート)]メタン(IR 1010)を混合し、ブランダーミキサー又はバンバリミキサーを使い140~180°Cの温度で約50~90 rpmで5~30分間混合した。最適の結果は150°C、80 rpmで10分間混合した時に得られた。

【0028】高密度ポリエチレンとポリアニリン複合体の導電性高分子複合体を得るために2つの方法が利用された。まず、ポリアニリン複合体と低密度ポリエチレンを上記した方法で製造してから、これを高密度ポリエチレンと180~200°Cで60 rpmの速度で10分間混合し導電性高分子複合体を得た。この場合、ポリアニリンの分解温度は200°Cの付近であるが、低密度ポリエチレンにて予め導電性高分子複合体を製造しておくと熱安定性の向上する効果を得ることができた。

【0029】又、他の方法としては直接ポリアニリン複合体と高密度ポリエチレンを望ましい比率で混合し、190~200°Cで60 rpmの速度で5分間混合し導電性高分子複合体を製造した。本発明で製造されたポリアニリン複合体は200°Cで約10~20分間安定であると観測された。ポリアニリン複合体と可塑剤等が添加されたポリ塩化ビニルを望ましい比率で混合した後、160°Cで30 rpmの速度で10分間混合し導電性ポリ塩化ビニル複合体を得た。

【0030】本発明の特徴はエメラルジン塩基を製造する時に乾燥させる前に分散剤と共に混合することにより、他の方法にて製造したポリアニリン複合体より分散性がずっと優秀なポリアニリン複合体の製造ができるということである。この結果より熱可塑性樹脂との溶融加工の時に、他の方法で製造されたポリアニリン複合体よりずっと優秀な分散効果を得ることができる。高分子複合体での分散性は最終の導電性高分子複合体の電気伝導度と直接関連しているので、とても重要なのである。

【0031】本発明の他の長所は無機塩基の代りに有機アルキルアミン塩基を使い過量の有機スルホン酸を中和させるため酸度を5~7の間に維持できるし、 $10^{-1}$ ~ $10^1$  S/cmの電導度を持つポリアニリン複合体の製造ができるということにある。又、使われた有機アルキルアミンは分散作用を一緒にするため相乗的な効果がある。本発明のもう1つの長所は有機塩基を使い中和させたポリアニリン複合体を熱処理し固化することができるため工程上の取扱が容易なので実際的な応用に大変役に立つ。

【0032】かかるポリアニリン複合体及び導電性高分子複合体は帶電防止用の素材、電磁気波遮断素材、二次

電池の電極物質、センサー、導電性塗料、プラスチック発熱体、プラスチックスイッチ、腐蝕防止用の塗料等の用途に使うことができる。特に、これらは金属とか無機半導体素材と比べ軽くて機械的な性質が優秀で合成及び加工において費用が安いという長所がある。

#### 【0033】

【実施例】以下、本発明を下記の非制限の実施例によりもっと具体的に説明する。

##### 実施例1 エメラルジン塩基の製造

アニリン93gと35%塩酸水溶液87mlが溶解されている水溶液1リットルに、過硫酸アンモニウム228gが溶解されている水溶液600mlを0°Cで3時間にかけて徐々に滴下した。滴下が終わってから12時間さらに機械的に攪拌しながら反応させて、析出されたポリアニリンを減圧下で涙過して集めた。涙過されたポリアニリンを、蒸留水3リットルで充分に攪拌しながら、懸濁してから再び涙過した。この工程を2回繰り返し、アセトン4リットルで洗浄し、再び蒸留水1リットルで洗浄した。

【0034】このように洗浄されたポリアニリンを乾燥される前に0.5~1%のアンモニア水溶液10リットルに添加し、10時間程度充分に攪拌させた。このように反応させドーピングされたポリアニリン、即ちエメラルジン塩基を減圧下で涙過して集めた。涙過されたエメラルジン塩基を蒸留水10リットル、アセトン4リットルとプロピルアルコール1リットルで順に洗浄した。エメラルジン塩基を洗浄してから完全に乾燥させた。

#### 【0035】実施例2 エメラルジン塩基の製造

実施例1と同じ方法で行うが、相異点としてポリアニリンを乾燥する前の湿潤状態で、10重量%程度のポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（分子量20,000）、ジオクチルフタレート、ポリビニルアルコール又はトリオクチルアミンの中の1種又は2種以上をエタノール100mlに溶解させた溶液に分散させ3時間程度よく攪拌させた。この混合物を減圧下で乾燥し、分散剤を含めたエメラルジン塩基複合体を製造した。

#### 【0036】実施例3 エメラルジン塩基の製造

実施例1と同じ方法で行うが、相異点としてポリアニリンを乾燥する前の湿潤状態で、10重量%程度のポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（分子量20,000）、ジオクチルフタレート、ポリビニルアルコール又はトリオクチルアミンの中の1種又は2種以上の分散剤に添加し、機械的に混合した。この混合物を減圧下で乾燥し、分散剤を含むエメラルジン塩基複合体を製造した。

#### 【0037】実施例4 ポリアニリン複合体の製造

実施例1で製造されたエメラルジン塩基にトルエンスルホン酸又はデシルベンゼンスルホン酸を1.5:1の

比率（トルエンスルホン酸とポリアニリン中に存在するアニリン単量体のモル比率）で添加しよく混合した。この時、混合する方法としては20wt%のエタノール分散溶液を作り50°Cで12時間反応させ濃い緑色のドーピングされたポリアニリンを製造し、ここに過量の酸を中和するため、トリオクチルアミンをポリアニリン中アニリン単量体1当量モルに相当する量で添加し、再び1時間攪拌した。この分散溶液を減圧下で溶媒を除去し、とても粘液性の高い流体が得られるが、この流体を80~100°Cの温度で熱処理すると固体に変わり、取扱が容易になり電導度も増加した。このように製造されたポリアニリン複合体の電導度は0.5S/cmであった。

#### 【0038】実施例5 ポリアニリン複合体の製造

実施例2で製造されたエメラルジン塩基を使い、実施例4の方法を用いて、ポリアニリン複合体を製造した。このポリアニリン複合体の電導度は1S/cmであった。

#### 実施例6 ポリアニリン複合体の製造

実施例3で製造されたエメラルジン塩基を使い、実施例4の方法を用いて、ポリアニリン複合体を製造した。このポリアニリン複合体の電導度は0.3S/cmであった。

#### 【0039】実施例7 ポリアニリン複合体の製造

実施例1で製造されたエメラルジン塩基にデシルベンゼンスルホン酸又はトルエンスルホン酸（ポリアニリン中に存在するアニリン単量体のモルの1.5倍）を添加し、ポールミール、ブラベンダー又はバンバリミキサーを使い混合した。ここに過量の酸を中和するためトリオクチルアミンを添加してから次いで混合した。ここで、まずはエメラルジン塩基を酸にてドーピングしてから次にアミンを添加しても、酸とアミンを同時に添加しエメラルジン塩基をドーピングしても同じ結果を得た。このように製造された粘度の高い流体を80°Cで熱処理し固化した。得たポリアニリン複合体の電導度は1~10S/cmであった。

#### 【0040】実施例8 ポリアニリン複合体の製造

実施例2で製造されたエメラルジン塩基を使って実施例7の方法を用いて、ポリアニリン複合体を得た。このポリアニリン複合体の電導度は1S/cmであった。

#### 実施例9 ポリアニリン複合体の製造

実施例3で製造されたエメラルジン塩基を使い、実施例7の方法を用いて、ポリアニリン複合体を得た。このポリアニリン複合体の電導度は0.5S/cmであった。

#### 【0041】比較例1

実施例1の方法にて製造されたエメラルジン塩基とポリアニリン中に存在するアニリン単量体のモルの1.5倍に当たるデシルベンゼンスルホン酸を機械的に混合し粘度の高い流体を得て、この流体を80°Cで熱処理し固化させた。この時得られたポリアニリン複合体の電導度は5S/cmであった。

#### 【0042】比較例2

11

実施例4と同じ方法を使ったが、トリオクチルアミンの代りにCaCO<sub>3</sub>またはZnOを使うという変更を行って、ポリアニリン複合体を得た。このポリアニリン複合体の電導度は1.0×10<sup>-3</sup> S/cmであった。

#### 【0043】比較例3

実施例4と同じ方法を使ったが、トリオクチルアミンの代りにトルエンスルホンアミドを使うという変更を行って、ポリアニリン複合体を得た。このポリアニリン複合体の電導度は0.1 S/cmであった。しかし、この複合体は150°C程度で分解し、電導度が急激に減少した。

#### 【0044】実施例10

実施例4又は7で製造されたポリアニリン複合体と低密度ポリエチレンを望ましい比率で、そして酸化防止剤として0.1wt%のIR 1010を混合してからブレンドする。表1にポリアニリン複合体の含量による導電性高分子複合体の電導度とフィルム表面でのpH値を示した。

#### 【0045】実施例11

実施例5又は8で製造されたポリアニリン複合体を使い、実施例10と同じ方法を用いて導電性高分子複合体を製造した。表1にポリアニリン複合体の含量による導電性高分子複合体の電導度とフィルム表面でのpH値を示す。

\* 表1 低密度ポリエチレンとポリアニリン複合体とのブレンドの特性

使われた 複合体の種類	ポリアニリン複合体の含量による電導度 <sup>①</sup> とpH <sup>②</sup>					
	0.5wt%	2wt%	5wt%	10wt%	20wt%	30wt%
実施例4	10 <sup>-3</sup> (7)	10 <sup>-7</sup> (7)	10 <sup>-3</sup> (7)	10 <sup>-4</sup> (7)	0.06 (6)	0.1 (5)
実施例5	10 <sup>-3</sup> (7)	10 <sup>-7</sup> (7)	10 <sup>-3</sup> (7)	10 <sup>-4</sup> (7)	10 <sup>-3</sup> (6)	0.08 (5)
実施例6	10 <sup>-4</sup> (7)	10 <sup>-6</sup> (7)	10 <sup>-4</sup> (7)	6×10 <sup>-3</sup> (7)	0.08 (6)	0.8 (5)
実施例7	10 <sup>-3</sup> (7)	10 <sup>-6</sup> (7)	10 <sup>-4</sup> (7)	10 <sup>-3</sup> (7)	0.08 (6)	0.7 (5)
実施例8	10 <sup>-4</sup> (7)	10 <sup>-6</sup> (7)	10 <sup>-4</sup> (7)	6×10 <sup>-3</sup> (7)	0.06 (6)	0.5 (5)
実施例9	10 <sup>-4</sup> (7)	10 <sup>-6</sup> (7)	10 <sup>-4</sup> (7)	6×10 <sup>-3</sup> (7)	0.06 (6)	0.5 (5)
比較例1	10 <sup>-3</sup> (7)	10 <sup>-6</sup> (6)	10 <sup>-4</sup> (6)	10 <sup>-3</sup> (5)	10 <sup>-3</sup> (4)	0.06 (3)
比較例2	<10 <sup>-3</sup> (7)	10 <sup>-4</sup> (7)	10 <sup>-3</sup> (7)	10 <sup>-4</sup> (7)	10 <sup>-3</sup> (7)	10 <sup>-3</sup> (6)
比較例3	10 <sup>-3</sup> (7)	10 <sup>-7</sup> (6)	10 <sup>-3</sup> (6)	10 <sup>-4</sup> (5)	10 <sup>-3</sup> (5)	0.01 (5)

注) <sup>①</sup> 電導度はS/cm単位で、<sup>②</sup> pHは( )内に表示されている。

\* pHは、水1滴をフィルム表面上に置いて5分間放置してから、この水滴のpHをリトマス試験紙にて測定した。

#### 【0049】実施例16

実施例10～12で製造されたポリアニリン複合体30 wt%を低密度ポリエチレン又は高密度ポリエチレンの中の1つと望ましい比率で混合し180～200°Cで60 rpmの速度で10分間混合し導電性高分子複合体を得た。下記の表2に導電性高分子複合体から製造されたフィルムの電導度とフィルム表面でのpH値を示した。

#### 【0050】実施例17

実施例4又は7の方法で製造されたポリアニリン複合体※50

\*示した。

#### 実施例12

実施例6又は9で製造されたポリアニリン複合体を使い、実施例10と同じ方法を用いて導電性高分子複合体を製造した。表1にポリアニリン複合体の含量による導電性高分子複合体の電導度とフィルム表面でのpH値を示した。

#### 【0046】実施例13

比較例1で製造されたポリアニリン複合体を使い、実施例10と同じ方法を用いて導電性高分子複合体を製造した。表1にポリアニリン複合体の含量による導電性高分子複合体の電導度とフィルム表面でのpH値を示した。

#### 実施例14

比較例2で製造されたポリアニリン複合体を使い、実施例10と同じ方法を用いて導電性高分子複合体を製造した。表1にポリアニリン複合体の含量による導電性高分子複合体の電導度とフィルム表面でのpH値を示した。

#### 【0047】実施例15

比較例3で製造されたポリアニリン複合体を使い、実施例10と同じ方法を用いて導電性高分子複合体を製造した。表1にポリアニリン複合体の含量による導電性高分子複合体の電導度とフィルム表面でのpH値を示した。

#### 【0048】

【表1】

※と高密度ポリエチレンを望ましい比率で混合した後、190～200°Cで60 rpmの速度で5分間混合し導電性高分子複合体を製造した。表2に導電性高分子複合体から製造されたフィルムの電導度とフィルム表面でのpH値を示した。

#### 【0051】実施例18

実施例5又は8の方法で製造されたポリアニリン複合体と高密度ポリエチレンを望ましい比率で混合した後、190～200°Cで60 rpmの速度で5分間混合し導電性

13

14

高分子複合体を製造した。表2に導電性高分子複合体から製造されたフィルムの電導度とフィルム表面でのpH値を示した。

## 【0052】実施例19

実施例6又は9の方法で製造されたポリアニリン複合体と高密度ポリエチレンを望ましい比率で混合した後、1\*

\* 90～200°Cで60rpmの速度で5分間混合し導電性高分子複合体を製造した。表2に導電性高分子複合体から製造されたフィルムの電導度とフィルム表面でのpH値を示した。

## 【0053】

【表2】

表2 高密度ポリエチレンとポリアニリン複合体とのブレンドの特性

使われた 複合体の種類	ポリアニリン複合体の含量による電導度 <sup>1)</sup> とpH <sup>2)</sup>				
	0.5wt%	2wt%	5wt%	10wt%	20wt%
実施例10 <sup>3)</sup>	10 <sup>-1</sup> (7)	10 <sup>-6</sup> (7)	-	-	-
実施例11 <sup>3)</sup>	10 <sup>-1</sup> (7)	10 <sup>-6</sup> (7)	-	-	-
実施例12 <sup>3)</sup>	10 <sup>-1</sup> (7)	10 <sup>-6</sup> (7)	-	-	-
実施例4、7	10 <sup>-1</sup> (7)	10 <sup>-6</sup> (7)	10 <sup>-3</sup> (7)	10 <sup>-4</sup> (6)	0.005(6)
実施例5、8	10 <sup>-1</sup> (7)	10 <sup>-6</sup> (7)	10 <sup>-3</sup> (7)	10 <sup>-4</sup> (6)	0.01(6)
実施例6、9	10 <sup>-1</sup> (7)	10 <sup>-6</sup> (7)	10 <sup>-3</sup> (7)	10 <sup>-4</sup> (6)	0.02(6)

注) <sup>1)</sup> 電導度はS/cm単位で、<sup>2)</sup> pHは( )内に表示されている。

<sup>3)</sup> 各実施例で製造されたポリアニリン30wt%を含有した低密度ポリエチレンを使いブレンディングを行ったし、表示されているポリアニリン複合体の含量は最終のブレンドでのポリアニリン複合体の含量を示したものである。

## 【0054】実施例20

実施例4又は7の方法で製造されたポリアニリン複合体とポリプロピレンを望ましい比率で混合した後、190～200°Cで60rpmの速度で5分間混合し導電性高分子複合体を製造した。下記の表3に導電性高分子複合体から製造されたフィルムの電導度とフィルム表面でのpH値を示した。

## 【0055】実施例21

実施例5又は8の方法で製造されたポリアニリン複合体とポリプロピレンを望ましい比率で混合した後、190～200°Cで60rpmの速度で5分間混合し導電性高分子複合体を製造した。下記の表3に導電性高分子複合体

※から製造されたフィルムの電導度とフィルム表面でのpH値を示した。

## 【0056】実施例22

実施例6又は9の方法で製造されたポリアニリン複合体とポリプロピレンを望ましい比率で混合した後、190～200°Cで60rpmの速度で5分間混合し導電性高分子複合体を製造した。下記の表3に導電性高分子複合体から製造されたフィルムの電導度とフィルム表面でのpH値を示した。

## 【0057】

【表3】

表3 ポリプロピレンとポリアニリン複合体とのブレンドの特性

使われた 複合体の種類	ポリアニリン複合体の含量による電導度 <sup>1)</sup> とpH <sup>2)</sup>				
	0.5wt%	2wt%	5wt%	10wt%	20wt%
実施例4、7	10 <sup>-2</sup> (7)	5×10 <sup>-1</sup> (7)	10 <sup>-6</sup> (7)	5×10 <sup>-3</sup> (6)	0.008(6)
実施例5、8	10 <sup>-2</sup> (7)	10 <sup>-7</sup> (7)	10 <sup>-3</sup> (7)	2×10 <sup>-4</sup> (6)	0.01(6)
実施例6、9	10 <sup>-2</sup> (7)	10 <sup>-7</sup> (7)	10 <sup>-3</sup> (7)	5×10 <sup>-4</sup> (6)	0.05(6)

注) <sup>1)</sup> 電導度はS/cm単位で、<sup>2)</sup> pHは( )内に表示されている。

## 【0058】実施例23

実施例4～9の方法で製造されたポリアニリン複合体と可塑剤、安定剤、酸化防止剤等が予め混合されているポリ塩化ビニルを望ましい比率で混合した後、160°C、30rpmの速度で10分間混合し導電性PVC高分子複★

★合体を製造した。下記の表4に導電性高分子複合体から製造されたフィルムの電導度とフィルム表面でのpH値を示した。

## 【0059】

【表4】

15

表4 ポリ塩化ビニルとポリアニリン複合体とのブレンドの特性

使われた 複合体の種類	ポリアニリン複合体の含量による電導度 <sup>1)</sup> とpH <sup>2)</sup>				
	0.5wt%	2wt%	5wt%	10wt%	30wt%
実施例4、7	10 <sup>-1</sup> (7)	10 <sup>-5</sup> (7)	10 <sup>-3</sup> (7)	5×10 <sup>-2</sup> (6)	1(5)
実施例5、8	10 <sup>-1</sup> (7)	10 <sup>-6</sup> (7)	10 <sup>-4</sup> (7)	10 <sup>-2</sup> (6)	5(5)
実施例6、9	10 <sup>-1</sup> (7)	10 <sup>-5</sup> (7)	10 <sup>-4</sup> (7)	10 <sup>-2</sup> (6)	3(5)

注) <sup>1)</sup> 電導度はS/cm単位で、<sup>2)</sup> pHは( ) 内に表示されている。

## 【0060】実施例24

実施例4～9の方法で製造されたポリアニリン複合体とエチレンビニルアセテート(EVA)樹脂を望ましい比率で、そして酸化防止剤としてIR 1010を0.1wt%を添加してからプラベンダーミキサー又はバンパリミキサーを使い150℃で約50～90rpmの速度で10分間混合した。製造された導電性高分子複合体を熱圧縮\*

\*機で圧縮しフィルム状に製造した後、ポリアニリン複合体の含量による導電性高分子複合体の電導度とフィルム表面でのpH値を測定し下記の表5に示した。これらのEVA複合体において、電導度及びpHは、あらゆるポリアニリン複合体の電導度及びpHに類似した。

## 【0061】

【表5】

表5 EVA樹脂とポリアニリン複合体とのブレンドの特性

使われた 複合体の種類	ポリアニリン複合体の含量による電導度 <sup>1)</sup> とpH <sup>2)</sup>				
	0.5wt%	2wt%	5wt%	10wt%	30wt%
実施例4～9	10 <sup>-1</sup> (7)	10 <sup>-5</sup> (7)	10 <sup>-3</sup> (7)	5×10 <sup>-2</sup> (6)	0.1(5)

注) <sup>1)</sup> 電導度はS/cm単位で、<sup>2)</sup> pHは( ) 内に表示されている。

## 【0062】

【発明の効果】上記の実施例より本質的な導電性高分子であるポリアニリン複合体を熱可塑性樹脂、特にポリオレフィン系樹脂及びポリ塩化ビニル樹脂等と溶融加工し、ポリアニリン複合体の少ない含量に関わらず高い電気伝導度を持つ導電性高分子複合体を製造する方法におよ

※いて本発明の優秀性が確認された。このような導電性高分子複合体は帯電防止用の素材（電導度の要求範囲：10<sup>-9</sup>～10<sup>-4</sup> S/cm）として使うことができるし、腐蝕防止用の素材、二次電池の電極物質、電磁波遮断の素材等としての活用が可能である。